

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 29 926 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 220/18**  
C 08 F 212/08  
C 08 F 220/28  
C 08 F 283/01  
C 08 F 283/12  
C 08 F 230/08  
C 08 F 2/18  
C 08 F 2/24  
C 09 D 143/04  
C 09 D 133/14  
C 09 D 151/06  
C 09 D 151/08

⑳ Aktenzeichen: 196 29 926.8  
㉔ Anmeldetag: 24. 7. 96  
㉕ Offenlegungstag: 30. 1. 97

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
24.07.95 JP 7-207393 16.10.95 JP 7-291671  
⑦1 Anmelder:  
Toagosei Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP  
⑦4 Vertreter:  
Wilhelms, Kilian & Partner, 81541 München

⑦2 Erfinder:  
Hasegawa, Mitsutaka, Aichi, JP; Hattori, Takenao,  
Nagoya, Aichi, JP

⑤4 Härtbare Emulsion und diese enthaltendes Beschichtungsmaterial

⑤7 Härtbare Emulsion, hergestellt durch Copolymerisation der folgenden radikalpolymerisierbaren Komponenten (a) bis (d) in Anwesenheit eines pH-Puffermittels in einem wäßrigen Medium: (a) ein Alkoxysilan, enthaltend eine radikalpolymerisierbare Gruppe; (b) ein mit der Komponente (a) copolymerisierbares Vinylmonomer; (c) (c-1) oder (c-2), wobei (c-1) ein Polyester oder Polyalkylenoxid mit einem mittleren Kondensationsgrad von mindestens 3 ist und eine radikalpolymerisierbare Gruppe enthält, die mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, wobei die radikalpolymerisierbare Gruppe mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist; und (c-2) ein Makromonomer ist, enthaltend ein Vinylpolymer oder ein Polysiloxan mit einer radikalpolymerisierbaren Gruppe, die mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist und mit einem Ende des Vinylpolymer- oder Polysiloxanmoleküls verbunden ist, wobei das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Makromonomeren 1000 bis 30000 beträgt; und (d) ein radikalpolymerisierbares anionisches oder kationisches Tensid gemäß folgender allgemeiner Formel (I):  
$$Z-(AO)_n-Y$$
  
wobei Z eine strukturelle Einheit, enthaltend eine mit der Komponente (a) copolymerisierbare, radikalpolymerisierbare Gruppe; AO eine Oxyalkylengruppe, n eine ganze Zahl von 2 oder mehr und Y eine in Ionen dissoziierbare Gruppe darstellen.

DE 196 29 926 A 1

DE 196 29 926 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine härtbare Emulsion, enthaltend ein Polymer mit einer Alkoxysilylgruppe, nämlich einer Gruppe, in der eine hydrolysierbare Alkoxygruppe an ein Siliciumatom gebunden ist. Die härtbare Emulsion ist als Farbe oder Beschichtungsmittel verwendbar.

Polymere, die durch Copolymerisation eines radikalpolymerisierbaren Monomeren, enthaltend eine Alkoxysilylgruppe, wie  $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan, mit anderen Monomeren hergestellt werden, werden als Klebstoffe, Abdichtungsmaterialien, Farben, Beschichtungsmittel und ähnliches verwendet. Um Gesundheitsschädigungen und Umweltverschmutzung aufgrund der in diesen Materialien verwendeten organischen Lösungsmitteln zu vermeiden, wurde in den vergangenen Jahren die Entwicklung von Materialien des wäßrigen Typs, die keine organischen Lösungsmittel enthalten, erwartet.

Jedoch besitzen wäßrige Emulsionen, die aus Polymeren mit Alkoxysilylgruppen zusammengesetzt sind, eine nachteilige Lagerungsstabilität, da die Alkoxysilylgruppe inhärent anfällig für Hydrolyse ist. Zur Überwindung dieses Nachteils wurden verschiedene Vorschläge gemacht.

JP-A-3-227312 (die hierin verwendete Bezeichnung "JP-A" bedeutet eine "ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung") schlägt vor, in wäßriger Emulsionspolymerisation eines Alkyl(meth)acrylats und eines Monomeren, enthaltend eine Alkoxysilylgruppe, ein bestimmtes wasserlösliches Monomer, wie Acrylamid, Acrylsäure und Styrolsulfonsäure in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% mit den obigen Monomeren zu copolymerisieren. Ebenso schlägt JP-A-5-25354 ein Verfahren vor, welches die Copolymerisation eines Monomeren, enthaltend eine Alkoxysilylgruppe, mit einem Monomeren, enthaltend eine Aminimidogruppe, in einem Alkohollösungsmittel, Zugabe von Wasser zum Emulgieren und anschließendes Destillieren des Alkohollösungsmittels zur Herstellung einer wäßrigen Emulsion umfaßt.

Auf der anderen Seite offenbart JP-A-59-152972 die Mischung einer bestimmten Menge an kolloidalem Siliciumoxid in einer wäßrigen Emulsion, hergestellt durch wäßrige Emulsionspolymerisation eines Vinylsilans, eines Acrylmonomeren und eines polymeren Emulgators, zur Herstellung einer wäßrigen Emulsion, welche einen Film mit ausgezeichneter Wasserbeständigkeit bildet.

Jedoch besitzen die bekannten härtbaren Emulsionen den Nachteil einer immer noch ungenügenden Lagerungsstabilität; außerdem können die Wetterbeständigkeit und Säurebeständigkeit der resultierenden Filme immer noch verbessert werden.

In der japanischen Patentanmeldung Nr. 7-49129 wird ein Patent beantragt für die Copolymerisation eines radikalpolymerisierbaren Alkoxysilans mit einem anderen Vinylmonomeren in Gegenwart eines pH-Puffermittels unter Verwendung eines ionischen Tensids, welches eine Polyoxyalkyleneinheit und eine radikalpolymerisierbare Doppelbindung enthält, zum Erhalt einer härtbaren Emulsion mit ausgezeichneter Lagerungsstabilität und ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften der resultierenden Filme.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine härtbare Emulsion mit ausgezeichneter Lagerungsstabilität zur Verfügung zu stellen, welche eine Beschichtung mit ausgezeichneter Wetterbeständigkeit und Säurebeständigkeit bilden kann.

Andere Aufgaben und Wirkungen der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung ersichtlich.

Nach der obigen japanischen Patentanmeldung Nr. 7-49129 wurden weitere ausgedehnte Studien bezüglich härtbarer Emulsionen durchgeführt. Dabei wurde entdeckt, daß eine Emulsion, welche einen Film mit besserer Beständigkeit gegen sauren Regen (im folgenden als "Säurebeständigkeit" bezeichnet) und Wetterbeständigkeit als die härtbare Emulsion der japanischen Patentanmeldung Nr. 7-49129 erhalten werden kann durch Verwendung:

eines ionischen Tensids, welches eine Polyoxyalkyleneinheit und eine radikalpolymerisierbare Doppelbindung enthält, und

eines Polyesters oder Polyalkylenoxids mit einem mittleren Kondensationsgrad von mindestens 3 und einer radikalpolymerisierbaren Gruppe, die mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, oder einem Makromonomeren, enthaltend ein Vinylpolymer oder ein Polysiloxan mit einer radikalpolymerisierbaren Gruppe, die mit einem Ende des Vinylpolymer- oder Polysiloxanmoleküls verbunden ist, wobei das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Makromonomeren 1.000 bis 30.000 beträgt; zusammen mit anderen Monomeren zur Polymerisation eines Alkoxysilans, enthaltend eine radikalpolymerisierbare Gruppe, mit anderen copolymerisierbaren Monomeren in einem wäßrigen Medium. Die vorliegende Erfindung basiert auf diesen Entdeckungen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde durch eine härtbare Emulsion gemäß Ansprüchen 1 bis 5 und ein diese enthaltendes Beschichtungsmaterial gemäß Anspruch 6 gelöst, hergestellt durch Copolymerisation der folgenden radikalpolymerisierbaren Komponenten (a) bis (d) in Gegenwart eines pH-Puffermittels in einem wäßrigen Medium:

(a) ein Alkoxysilan, enthaltend eine radikalpolymerisierbare Gruppe;

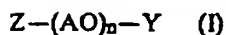
(b) ein mit der Komponente (a) copolymerisierbares Vinylmonomer;

(c) (c-1) oder (c-2), wobei

(c-1) ein Polyester oder Polyalkylenoxid mit einem mittleren Kondensationsgrad von mindestens 3 ist und eine radikalpolymerisierbare Gruppe aufweist, die mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, wobei die radikalpolymerisierbare Gruppe mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist; und

(c-2) ein Makromonomer ist, enthaltend ein Vinylpolymer oder ein Polysiloxan mit einer radikalpolymerisierbaren Gruppe, die mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist und mit einem Ende des Vinylpolymer- oder Polysiloxanmoleküls verbunden ist, wobei das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Makromonomeren 1.000 bis 30.000 beträgt; und

(d) ein radikalpolymerisierbares anionisches oder kationisches Tensid gemäß folgender allgemeiner Formel (I):



wobei Z eine strukturelle Einheit, enthaltend eine mit der Komponente (a) copolymerisierbare, radikalpolymerisierbare Gruppe; AO eine Oxyalkylengruppe; n eine ganze Zahl von 2 oder mehr und Y eine in Ionen dissoziierbare Gruppe darstellen.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden näher beschrieben.

Die Komponente (a) in der vorliegenden Erfindung ist ein Alkoxysilan, das eine radikalpolymerisierbare Gruppe enthält (im folgenden als "Alkoxysilanmonomer" bezeichnet) Beispiele hierfür sind Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinylmethyldipropoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltripropoxysilan und  $\gamma$ -Methacryloxypropylmethyldipropoxysilan.

Unter diesen sind diejenigen bevorzugt, die eine Methoxy- oder Ethoxygruppe als Alkoxygruppe besitzen.

Beispiele für mit der obigen Komponente (a) copolymerisierbare Vinylmonomere (b) sind Alkyl(meth)acrylate, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Stearyl(meth)acrylat; (Meth)acrylester, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Perfluoralkyl(meth)acrylate, Glycidyl(meth)acrylat und N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat; Vinylacetat; Vinylpropionat; Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol.

Unter diesen sind Monomere, welche den resultierenden Polymeren filmbildende Eigenschaften verleihen, bevorzugt; zu Beispielen hierfür zählen Alkyl(meth)acrylate mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Styrol, Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit einer Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen und Glycidyl(meth)acrylat. Diese Monomere können einzeln oder in Kombinationen verwendet werden.

Bevorzugt wird die Verwendung von acidischen Monomeren, wie (Meth)acrylsäure, als Komponente (b) vermieden, da diese Komponenten Hydrolyse der Alkoxysilylgruppe fördern.

Bei der Komponente (c) in der vorliegenden Erfindung handelt es sich um (c-1) oder (c-2), wobei (c-1) ein Polyester oder Polyalkylenoxid mit einem mittleren Kondensationsgrad von mindestens 3 ist und eine radikalpolymerisierbare Gruppe enthält, die mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, wobei die Gruppe mit der obigen Komponente (a) (im folgenden als "Polyestermonomer" bzw. "Polyalkylenoxidmonomer" bezeichnet) copolymerisierbar ist, und (c-2) ein Makromonomer ist, enthaltend ein Vinylpolymer oder ein Polysiloxan mit einer radikalpolymerisierbaren Gruppe, die mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist und mit einem Ende des Vinylpolymer- oder Polysiloxanmoleküls verbunden ist, wobei das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Makromonomeren 1.000 bis 30.000 beträgt.

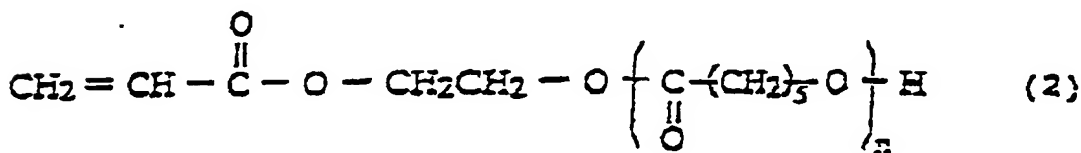
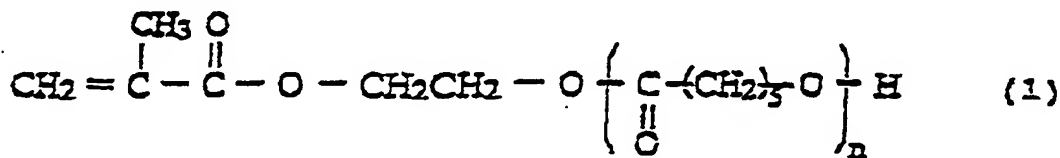
Bei der radikalpolymerisierbaren Gruppe in den Komponenten (c-1) und (c-2) handelt es sich bevorzugt um eine (Meth)acryloylgruppe.

Die Komponente (c-1) wird im folgenden näher beschrieben.

Bevorzugte Monomereinheiten zur Bildung des Polyesteranteils des Polyestermonomeren umfassen Oxycarbonsäuren und Lactone, wobei der mittlere Kondensationsgrad des Polyesteranteils bevorzugt 3 bis 100, bevorzugter 3 bis 8 beträgt. Bevorzugte Monomereinheiten zur Bildung des Polyalkylenoxidanteils des Polyalkylenoxidmonomeren umfassen Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei der mittlere Kondensationsgrad des Polyalkylenoxids bevorzugt 3 bis 200 beträgt.

Wenn der Kondensationsgrad der jeweiligen Monomereinheit zur Bildung des Polyestermonomeren oder des Polyalkylenoxidmonomeren nicht mehr als 2 beträgt, kann die resultierende härtbare Emulsion keinen Film mit ausgezeichneter Säurebeständigkeit bilden.

Zu besonders bevorzugten Beispielen für die Komponente (c-1) in der vorliegenden Erfindung zählen Polyestermonomere enthaltend Polycaprolactone mit einem mittleren Kondensationsgrad von 3 bis 8 gemäß folgenden Formeln (1) und (2):



Als das Polyestermonomer können kommerziell erhältliche Polyestermonomere verwendet werden. Dazu gehören z. B.

Placel FM3 (eine Verbindung gemäß Formel (1),  $n=3$ ),  
 Placel FA3 (eine Verbindung gemäß Formel (2),  $n=3$ ),  
 Placel FM6 (eine Verbindung gemäß Formel (1),  $n=6$ ),  
 Placel FA6 (eine Verbindung gemäß Formel (2),  $n=6$ ),  
 Placel FM8 (eine Verbindung gemäß Formel (1),  $n=8$ ) und  
 Placel FA8 (eine Verbindung gemäß Formel (2),  $n=8$ ),  
 alle von Daicel Chemical Industries, Ltd.

Zu Beispielen für das Polyalkylenoxidmonomer zählen Blemmer PP-1000 (Polypropylenoxid, bei dem eine Methacryloylgruppe mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, und mit einem Kondensationsgrad von 5 bis 6), Blemmer PP-500 (Polypropylenoxid, bei dem eine Methacryloylgruppe mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, mit einem Kondensationsgrad von 9), Blemmer PP-800 (Polypropylenoxid, bei dem eine Methacryloylgruppe mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, mit einem Kondensationsgrad von 12), Blemmer PE-200 (Polyethylenoxid, bei dem eine Methacryloylgruppe mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, mit einem Kondensationsgrad von 4 bis 5) und Blemmer PE-350 (Polyethylenoxid, bei dem eine Methacryloylgruppe mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, mit einem Kondensationsgrad von 7 bis 9), alle von Nippon Oil and Fats Co., Ltd.

Im folgenden wird das Makromonomer (c-2) näher beschrieben.

Wenn das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Makromonomeren (c-2) weniger als 1.000 beträgt, verschlechtert sich dessen Säurebeständigkeit, während bei einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) über 30.000 sich dessen Copolymerisierbarkeit mit anderen polymerisierbaren Komponenten verschlechtert. Das in der vorliegenden Erfindung benutzte mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) wurde durch Gelpermeationschromatographie als Polystyrolumwandlung erhalten.

Zu bevorzugten Vinylpolymeren zur Verwendung als strukturelle Einheit des Makromonomeren (c-2) zählen Homopolymere oder Copolymere von Alkyl(meth)acrylaten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat und n-Butyl(meth)acrylat, und Homopolymere oder Copolymere von 2-Hydroxyethyl-(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Acrylnitril, Vinylacetat, Styrol und ähnliches.

In der vorliegenden Erfindung kann jedes der obigen Vinylpolymeren und Polysiloxane als Polymerskelett des Makromonomeren verwendet werden. Jedoch sind Vinylpolymere bevorzugt, da ein aus der resultierenden härtbaren Emulsion gebildeter Beschichtungsfilm ausgezeichnete Transparenz aufweist.

Im folgenden werden Beispiele für das Makromonomer (c-2) gegeben.

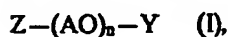
Diese Makromonomeren enthalten jeweils eine Methacryloylgruppe als radikalpolymerisierbare Gruppe.

#### Makromonomere von Toagosei Chemical Industry Co. Ltd.

AS-6 (Polystyrol, mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel): 6.000)  
 AN-6 (Copoly(Styrol/Acrylnitril), mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel): 6.000)  
 AA-6 (Poly(Methylmethacrylat), mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel): 6.000)  
 AA714S (Copoly(Methylmethacrylat/2-Hydroxyethylmethacrylat), mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel): 7.000)  
 AX707S (Copoly(Butylmethacrylat/2-Hydroxyethylmethacrylat), mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel): 7.000)  
 AK5 (Polysiloxan, mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel): 5.000)  
 AK30 (Polysiloxan, mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel): 30.000).

#### Makromonomer von Chisso Corp.

FM0725 (Polysiloxan, mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel): 10.000)  
 Die Komponente (d) in der vorliegenden Erfindung ist ein radikalpolymerisierbares, anionisches oder kationisches Tensid, welches sowohl eine Polyoxyalkylengruppe als auch eine in Ionen dissoziierbare Gruppe enthält, gemäß folgender allgemeiner Formel (I):



wobei Z eine strukturelle Einheit, enthaltend eine mit der obigen Komponente (a) copolymerisierbare, radikalpolymerisierbare Gruppe; AO eine Oxyalkylengruppe; n eine ganze Zahl von mindestens 2 und Y eine in Ionen dissoziierbare Gruppe darstellen.

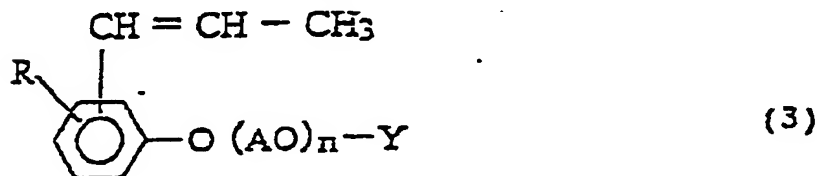
Z in der obigen allgemeinen Formel (I) ist bevorzugt eine strukturelle Einheit, in der eine hydrophobe Gruppe, wie eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, eine alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, eine höhere Alkylgruppe und eine heterozyklische Kohlenwasserstoffgruppe, mit einer radikalpolymerisierbaren Gruppe verbunden ist. Bei der radikalpolymerisierbaren Gruppe in Z handelt es sich bevorzugt um eine (Meth)allylgruppe, eine Propenylgruppe oder eine Butenylgruppe.

Das Ion der Komponente (d) ist bevorzugt ein Anion; zu bevorzugten Beispielen für Y zählen  $-SO_3Na$ ,  $-SO_3NH_4$ ,  $-COONa$ ,  $-COONH_4$ ,  $-PO_3Na_2$  und  $-PO_3(NH_4)_2$ . Unter diesen sind  $-SO_3Na$  und  $SO_3NH_4$  bevorzugter.

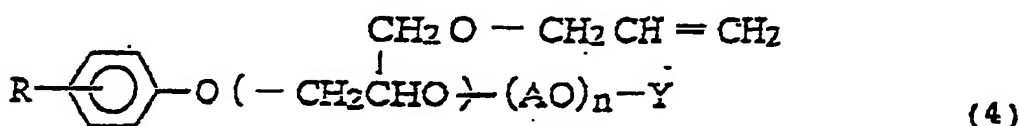
Die Tiefzahl n in der  $(AO)_n$ -Gruppe beträgt bevorzugt höchstens 300, bevorzugter 5 bis 50. Wenn n kleiner als 5 ist, ist die Stabilität der Alkoxysilylgruppe in dem obigen Monomeren (a) leicht ungenügend, während, wenn n 50 übersteigt, die physikalischen Eigenschaften des aus der resultierenden härtbaren Emulsion gebildeten Films

erniedrigt sind. Bei der strukturellen Einheit A in der  $(AO)_n$ -Gruppe, nämlich der Alkylengruppe, handelt es sich bevorzugt um eine Ethylen- oder Propylengruppe.

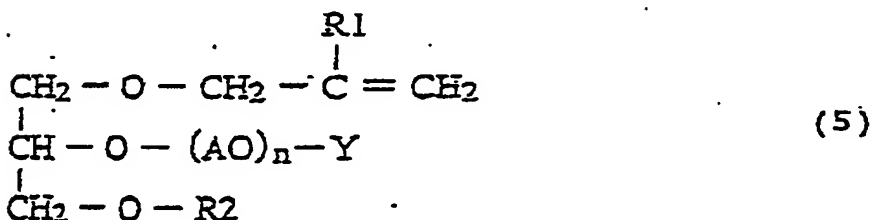
Typische Beispiele für das obige radikalpolymerisierbare Tensid (d) sind die durch die Formeln (3), (4) und (5) dargestellten Verbindungen. In jeder Formel stellt Y eine in Ionen dissoziierbare Gruppe dar, von denen bevorzugte Beispiele oben genannt sind.



wobei R bevorzugt eine Alkylgruppe mit gerader oder verzweigter Kette mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.



wobei R bevorzugt eine Alkylgruppe mit gerader oder verzweigter Kette mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.



wobei R1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R2 bevorzugt eine Alkylgruppe mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellen.

In der vorliegenden Erfindung wird bei Polymerisation der obigen radikalpolymerisierbaren Komponenten (a) bis (d) in einem wäßrigen Medium, wie Wasser, zur Stabilisierung der Alkoxysilylgruppe der Komponente (a) ein pH-Puffermittel verwendet. In der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt Pufferagenzen verwendet, die zur Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 6 bis 10 in dem wäßrigen Medium geeignet sind. Zu derartigen pH-Pufferagenzen zählen beispielsweise Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Mononatriumphosphat, Monokaliumphosphat, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Natriumacetat, Ammoniumacetat und Natriumformat. Diese Verbindungen können ebenso in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

Ein bevorzugteres pH-Puffermittel ist Natriumhydrogenkarbonat, weil es den pH-Wert durch Zugabe einer kleinen Menge stabilisieren kann.

Die Menge des verwendeten pH-Puffermittels beträgt bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wäßrigen Mediums.

Die Anteile der obigen radikalpolymerisierbaren Komponenten (a) bis (d) an ihrer Gesamtmenge betragen bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% für Komponente (a), 50 bis 97 Gew.-% für Komponente (b), 1 bis 40 Gew.-% für Komponente (c) und 0,2 bis 20 Gew.-% für Komponente (d), bevorzugter 3 bis 20 Gew.-% für Komponente (a), 50 bis 93 Gew.-% für Komponente (b), 3 bis 30 Gew.-% für Komponente (c) und 0,5 bis 5 Gew.-% für Komponente (d).

Wenn der Anteil der Komponente (a) weniger als 1 Gew.-% beträgt, weist die resultierende härtbare Emulsion keine hinreichenden härtbaren Eigenschaften auf. Wenn auf der anderen Seite ihr Anteil 40 Gew.-% übersteigt, neigt die resultierende härtbare Emulsion zu verschlechterter Lagerungsstabilität. Wenn der Anteil der Komponente (c) weniger als 1 Gew.-% beträgt, wird die Säurebeständigkeit eines aus der resultierenden härtbaren Emulsion gebildeten Films verschlechtert, während, wenn ihr Anteil 40 Gew.-% übersteigt, die Wetterbeständigkeit des resultierenden Films dazu neigt, schlechter zu werden. Wenn der Anteil der Komponente (d) weniger als 0,2 Gew.-% beträgt, wird die Polymerisationsstabilität erniedrigt, während, wenn ihr Anteil 20 Gew.-% übersteigt, die Wasserbeständigkeit des resultierenden Films ungenügend ist. Wenn der Anteil der Komponente (b) weniger als 50 Gew.-% beträgt, werden die filmbildenden Eigenschaften der resultierenden härtbaren Emulsion und die Haftungseigenschaften des resultierenden Films an ein Substrat verschlechtert.

Im folgenden ist das in der vorliegenden Erfindung verwendete Polymerisationsverfahren beschrieben.

In der vorliegenden Erfindung werden die obigen Komponenten bevorzugt in einem Mikrosuspensionspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines öllöslichen Polymerisationsinitiators zur effizienten Copolymerisation des Makromonomeren (c) mit anderen Komponenten copolymerisiert.

Zur Durchführung der Mikrosuspensionspolymerisation werden fein verteilte Partikel der Monomerkomponenten (a) bis (c) und der öllösliche Polymerisationsinitiator in ein wäßriges Medium, in dem ein pH-Puffermittel gelöst ist, dispergiert. Bevorzugt werden das Tensid (d) sowie das pH-Puffermittel vor der Dispergierung der Monomerkomponenten (a) bis (c) in dem wäßrigen Medium gelöst. Die geeignete Menge des wäßrigen Mediums beträgt 20 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Monomerkomponenten.

Für die Dispergierung der in dem wäßrigen Medium fein verteilten Partikel kann ein Dispersionsverfahren unter Verwendung eines rotierenden Homomixers, einer Hochdruckemulgiermaschine (meist als Homogenisierungsapparat bezeichnet), eines Turbinenmixers oder ähnlichem verwendet werden.

Durch das obige Verfahren können fein verteilte Partikel mit einem Durchmesser von höchstens 1 µm erhalten werden. Je kleiner die dispergierten Partikel der Monomere sind, desto kleiner werden die erhaltenen Polymerpartikel in der Polymeremulsion. Außerdem weist ein aus einer derartigen Emulsion gebildeter Film ausgezeichnete Lösungsmittel- und Wasserbeständigkeit auf. Die bevorzugte Partikelgröße beträgt 0,05 bis 0,2 µm.

Die auf diese Weise hergestellte, wäßrige Dispersion der fein verteilten Partikel (im folgenden als "Monomeremulsion" bezeichnet), die die Monomere und den öllöslichen Polymerisationsinitiator enthält, wird in ein wäßriges Medium, wie Wasser, eingebracht und auf eine Temperatur über der Zersetzungstemperatur des Polymerisationsinitiators erhitzt, wodurch den Komponenten (a) bis (d) die Copolymerisation ermöglicht wird. Die bevorzugte Menge an vorher in ein Polymerisationsgefäß geladenem, wäßrigem Medium beträgt 10 bis 50 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Monomeremulsion. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 40 bis 100° C, bevorzugt 70 bis 90° C.

Der in der Mikrosuspensionspolymerisation verwendete, öllösliche Radikalpolymerisationsinitiator besitzt bevorzugt eine Löslichkeit von höchstens 10 Gew.-% in Wasser bei 20° C; typische Beispiele dafür sind Initiatoren des Azotyps, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis-2,4-dimethylvaleronitril, 1,1'-Azobis-(cyclohexen-1-carbonitril) und Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat und organische Peroxide, wie Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, Dicumylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-n-propylperoxydicarbonat und t-Butylperoxydivalat. Die Menge des in der Polymerisation verwendeten, öllöslichen Radikalpolymerisationsinitiators beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) bis (d).

Bei Verwendung von (c-1) als Komponente (c) wird die erfindungsgemäße härtbare Emulsion bevorzugt ebenso durch ein bekanntes Emulsionspolymerisationsverfahren unter Verwendung einer bekannten Emulgiermaschine hergestellt, z. B. durch Polymerisation von Monomeren durch die Wirkung eines wäßrigen Polymerisationsinitiators in einer durch eine Emulgiermaschine gebildeten Mizelle.

Die erfindungsgemäße härtbare Emulsion, die durch die oben beschriebene Mikrosuspensionspolymerisation oder Emulsionspolymerisation hergestellt wird, kann in stabilem Emulsionszustand verbleiben und bewahrt sogar nach einmonatiger Lagerung bei 60° C gute Aushärtungsleistung. Die erfindungsgemäße härtbare Emulsion wird geeigneterweise als Beschichtungsmaterial verwendet, wobei zu den beschichteten Materialien metallische Grundmaterialien, wie Eisen, rostfreier Stahl, Weißblech, Aluminium und Nickel; Grundmaterialien des Zementtyps, wie Beton, Platten, Mörtel, Calciumsilikatmaterialien und Gips/Schlackematerialien; Harzmassematerialien, geformt aus einem Acrylharz, Vinylchloridharz, Polyesterharz, Polycarbonatharz, ABS, Bakelit, Nylon oder Epoxylharz; Glas; Hölzer, wie Zeder und japanische Zypresse und Papier gehören.

Vor Verwendung der härtbaren Emulsion als ein Beschichtungsmaterial wie Farbe kann bevorzugt ein Katalysator zu der Emulsion gegeben werden, um eine Kondensationsreaktion der durch Hydrolyse der Alkoxysilylgruppen gebildeten Silanolgruppen zu beschleunigen. Beispiele für den Katalysator sind organische Titanatverbindungen, wie Isopropyltriisostearyl titanat und Isopropyltri(diocetylpyrophosphat)titanat; Organozinnverbindungen, wie Dibutylzinndioctylat, Dibutylzinndilaurat und Dibutylzinmaleat; und organische Säuren, wie p-Toluolsulfonsäure.

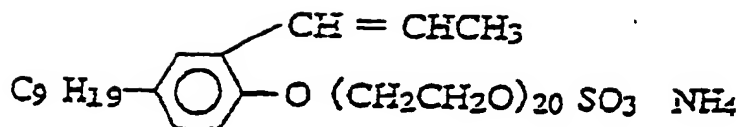
Der aufgeschichtete Film kann durch Trocknen bei gewöhnlichen Temperaturen oder Trocknen unter Erhitzen gehärtet werden, wobei die bevorzugten Trocknungsbedingungen folgende sind: 3 bis 14 Tage bei gewöhnlichen Temperaturen oder etwa 3 bis 30 Minuten bei einer Temperatur von 100 bis 150° C.

Bei Verwendung der härtbaren Emulsion als Farbe können außerdem ein Verdickungsmittel, ein filmbildender Zusatzstoff und ein Pigment zusammen verwendet und ebenso, wenn notwendig, Beschichtungszusatzstoffe, wie ein Mittel gegen Herablaufen, ein Zusatzstoff gegen Trocknen, ein Mittel gegen Schaumbildung und ein Silankupplungsmittel zu der Emulsion gegeben werden. Zu Beispielen für das Beschichtungsverfahren der erfindungsgemäßen härtbaren Emulsion zählen Sprühbeschichtung, Walzenbeschichtung und Bürstenbeschichtung.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Verwendungsarten kann die erfindungsgemäße härtbare Emulsion als ein wasserabstoßendes Mittel für anorganische Baumaterialien, als feuchtigkeitsbeständiges Beschichtungsmittel für elektronische Teile, als Rückseitenbeschichtungsmittel für Magnetbänder, als Appretur für Textilerzeugnisse, als Abdichtungsmittel, Klebmittel, Binder, druckempfindlicher Klebstoff oder ähnliches verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden näher mit Bezug auf die Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben, ohne sie jedoch darauf zu beschränken. Alle "Teile", die einen Gehalt in den jeweiligen Beispielen anzeigen, sind Gewichtsteile, wenn nicht anders angegeben.

Aqualon HS20 (Handelsbezeichnung, hergestellt von Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), welches als ein radikalpolymerisierbares Tensid verwendet wird, ist eine Verbindung gemäß folgender Formel (6).



(6)

5

Die in den jeweiligen Beispielen hergestellten, härtbaren Emulsionen wurden jeweils mit einem Stangenbeschichter in einer Filmdicke von 20 bis 25 µm aufgetragen und 14 Tage bei einer Temperatur von 25°C und einer Luftfeuchtigkeit von 60% getrocknet, um Teststücke zur Bewertung der folgenden physikalischen Eigenschaften der resultierenden Beschichtungsfilme zu erhalten. 10

## a) Wasserbeständigkeit

Die Teststücke wurden in ionenausgetauschtes Wasser getaucht und dann 7 Tage bei 25°C gelagert, um das Ausmaß des Weißwerdens des Filmes zu beobachten. Die Bewertungskriterien waren die folgenden: 15

○: Es wurden keine Veränderungen beobachtet

Δ: etwas weiß geworden und

×: vollständig weiß geworden.

## b) Säurebeständigkeit 20

Auf die jeweiligen Filme wurde 1 Tropfen 5%ige Schwefelsäure gegeben und 10 Minuten bei 60°C stehengelassen, um den Zustand der Filme zu bewerten. Die Bewertungskriterien waren die folgenden:

○: Es wurden keine Veränderungen beobachtet, 25

Δ: es wurde eine Brandmarke beobachtet und

×: der Film löste sich oder blätterte ab.

## c) Beschleunigter Wittertest

Die Filme wurden gemäß des Verfahrens von JIS K5400 durch ein "Sunshine Weather Meter" von Suga Test Instruments Co., Ltd. abgebaut, um die Wetterbeständigkeit als Glanzretention (%) des anfänglichen Glanzes (60°) nach Ablauf von 3.000 Stunden zu bewerten. 30

## Beispiel 1 35

Monomere, ein radikalpolymerisierbares Tensid und ein Polymerisationsinitiator gemäß Tabelle 1 wurden in ein wäßriges Medium, in dem ein pH-Puffermittel gelöst worden war, gegeben, mit einem Homomixer und danach mit einem Homogenisierungsapparat (von Gaulin Co.) gemischt, wodurch eine Monomeremulsion mit einem pH von 8,5 und einer mittleren Partikelgröße von 0,2 µm erhalten wurde. 40

In eine mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Kondensator ausgestattete Flasche wurden 40 Teile deionisiertes Wasser gegeben und die Temperatur des wäßrigen Mediums auf 80°C erhöht. Die obige Monomeremulsion wurde dann tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden unter Rühren mit hoher Geschwindigkeit zu dem wäßrigen Medium gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden bei 80°C zur Ausführung der Polymerisation gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Obwohl während der Polymerisation geringe Mengen an Aggregaten an der Innenwand der Flasche anhafteten, wurde die Polymerisation stabil ohne Flüssigkeitstrennung und Blockierung durchgeführt. Die Ergebnisse der Bewertung der physikalischen Eigenschaften der aus der resultierenden härtbaren Emulsion gebildeten Filme sind in Tabelle 3 wiedergegeben. 45

50

55

60

65



Tabelle 1

| <u>Zusammensetzung</u>        | <u>Komponenten</u>                         | <u>Gehalt</u><br>(Teile) |
|-------------------------------|--|--------------------------|
| Monomer (a)                   | $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan | 10                       |
| Monomer (b)                   | Methylmethacrylat                          | 50                       |
| n-Butylacrylat                |  | 25                       |
| 2-Hydroxyethylmethacrylat     |  | 5                        |
| Monomer (c)                   | Placel FM6                                 | 10                       |
| Tensid (d)                    | Aqualon HS20                               | 2                        |
| Polymerisations-<br>initiator | 2,2'-Azobisisobutyronitril                 | 1                        |
| pH-Puffermittel               | Natriumhydrogencarbonat                    | 0,2                      |
| Wäßriges Medium               | Deionisiertes Wasser                       | 100                      |

## Beispiele 2—4

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden härtbare Emulsionen hergestellt, mit dem Unterschied, daß Monomere und ein radikalpolymerisierbares Tensid gemäß Tabelle 2 jeweils in den darin angegebenen Mengen verwendet wurden. Die Bewertungsergebnisse der physikalischen Eigenschaften der aus den resultierenden Emulsionen gebildeten Filme sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

## Vergleichsbeispiele 1—3

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden härtbare Emulsionen hergestellt, mit dem Unterschied, daß Monomere und ein radikalpolymerisierbares Tensid gemäß Tabelle 2 jeweils in den darin angegebenen Mengen verwendet wurden.

In Vergleichsbeispiel 2 wurde Placel FM1 gemäß Formel (1) mit  $n=1$  als Komponente (c) anstelle des in Beispiel 1 verwendeten Placel FM6 verwendet. Außerdem wurden in Vergleichsbeispiel 3 zwei Teile eines Tensids ohne radikalpolymerisierbare Gruppe, Levenol WZ (Handelsbezeichnung, Polyoxyethylenalkylphenylätherschwefelestersalz, von Kao Corp.) anstelle des in Beispiel 1 verwendeten radikalpolymerisierbaren Tensids verwendet.

Die Bewertungsergebnisse der physikalischen Eigenschaften der aus den resultierenden härtbaren Emulsionen gebildeten Filme sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 2

| Komponenten                                    | Beispiele |         |         |         | Vergleichsbeispiele |         |         |
|--|-----------|---------|---------|---------|---------------------|---------|---------|
|  | 1         | 2       | 3       | 4       | 1                   | 2       | 3       |
|  | (Teile)   | (Teile) | (Teile) | (Teile) | (Teile)             | (Teile) | (Teile) |
| (a) $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan | 10        | 10      | 10      | 10      | 10                  | 10      | 10      |
| (b) Methylmethacrylat                          | 50        | 50      | 50      | 50      | 50                  | 50      | 50      |
| n-Butylacrylat                                 | 25        | 30      | 25      | 25      | 35                  | 25      | 25      |
| 2-Hydroxyethylmethacrylat                      | 5         | 5       | 5       | 5       | 5                   | 5       | 5       |
| (c) Placel FM1                                 | -         | -       | -       | -       | -                   | 10      | -       |
| Placel FM3                                     | -         | -       | 10      | -       | -                   | -       | -       |
| Placel FM6                                     | 10        | 5       | -       | -       | -                   | -       | 10      |
| Blemmer PP800                                  | -         | -       | -       | 10      | -                   | -       | -       |
| (d) Aqualon HS20                               | 2         | 2       | 2       | 2       | 2                   | 2       | -       |

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Tabelle 3

|    | <u>Beispiel Nr.</u>       | <u>Wasser-<br/>beständigkeit</u> | <u>Wetter-<br/>beständigkeit</u> | <u>Säure-<br/>beständigkeit</u> |
|----|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 5  |                           |                                  | (%)                              |                                 |
|    | Beispiel 1                | o                                | 92                               | o                               |
| 10 | Beispiel 2                | o                                | 88                               | o                               |
|    | Beispiel 3                | o                                | 91                               | o                               |
|    | Beispiel 4                | o                                | 85                               | o                               |
| 15 | Vergleichs-<br>beispiel 1 | o                                | 55                               | x                               |
|    | Vergleichs-<br>beispiel 2 | o                                | 61                               | x                               |
| 20 | Vergleichs-<br>beispiel 3 | x                                | 75                               | Δ                               |

## Beispiel 5

Die unten aufgeführten Monomere, ein radikalpolymerisierbares Tensid und ein Polymerisationsinitiator wurden zu einem wäßrigen Medium gegeben, in dem ein pH-Puffermittel gelöst worden war, und mit einem Homomixer und anschließend mit einem Homogenisierungsapparat (von Gaulin Co.) gemischt, wodurch eine Monomeremulsion mit einem pH von 8,5 und einer mittleren Partikelgröße von 0,2 µm erhalten wurde.

|    | <u>Verwendete Komponenten</u>  | <u>Teile</u> |
|----|--|--------------|
| 35 | Komponente (a):<br>γ-Methacryloxypropyltriethoxysilan  | 10           |
|    | Komponente (b):<br>Methylmethacrylat   | 50           |
|    | n-Butylacrylat   | 30           |
| 40 | 2-Hydroxyethylmethacrylat  | 5            |
|    | Komponente (c):<br>AA-6 (von Toagosei Co., Ltd, Poly (Methylmethacrylat) Typ Makromonomer; mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel): 6 000) | 5            |
| 45 | Komponente (d):<br>Aqualon HS2O  | 2            |
|    | Polymerisationsinitiator:<br>2,2'-Azobisisobutyronitril  | 1            |
| 50 | pH-Puffermittel:<br>Natriumhydrogencarbonat  | 0,2          |
|    | Wäßriges Medium:<br>Deionisiertes Wasser   | 100          |

In eine mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Kondensator ausgestattete Flasche wurden 40 Teile deionisiertes Wasser gegeben und die Temperatur des wäßrigen Mediums auf 80°C erhöht. Die obige Monomeremulsion wurde dann tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden unter Rühren mit hoher Geschwindigkeit zu dem wäßrigen Medium gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung zur Ausführung der Polymerisation 2 Stunden bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Obwohl geringe Mengen an Aggregaten während der Polymerisation an der Innenwand der Flasche anhafteten, wurde die Polymerisation stabil und ohne Flüssigkeitstrennung und Blockierung durchgeführt. Die Bewertungsergebnisse der physikalischen Eigenschaften der aus der resultierenden härtbaren Emulsion gebildeten Filme sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

## Beispiele 6—9

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 wurden härtbare Emulsionen hergestellt, mit dem Unterschied, daß Monomere und ein radikalpolymerisierbares Tensid gemäß Tabelle 4 jeweils in den darin angegebenen Mengen

verwendet wurden. Die Auswertungsergebnisse der physikalischen Eigenschaften der aus den resultierenden Emulsionen gebildeten Filme sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

#### Vergleichsbeispiel 4 und 5

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 wurden härtbare Emulsionen hergestellt, mit dem Unterschied, daß Monomere und ein radikalpolymerisierbares Tensid gemäß Tabelle 4 jeweils in den darin angegebenen Mengen verwendet wurden. In Vergleichsbeispiel 5 wurden 2 Teile eines Tensids ohne radikalpolymerisierbare Gruppe, Levenol WZ (Handelsbezeichnung, Polyoxyethylenalkylphenylätherschwefelestersalz, von Kao Corp.) anstelle des in Beispiel 5 verwendeten radikalpolymerisierbaren Tensids verwendet.

Die Bewertungsergebnisse der physikalischen Eigenschaften der aus den resultierenden härtbaren Emulsionen gebildeten Filme sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

| Komponenten                                    | Beispiele    |              |              |              |              | Vergleichs-<br>beispiele |              |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------|
|  | 5<br>(Teile) | 6<br>(Teile) | 7<br>(Teile) | 8<br>(Teile) | 9<br>(Teile) | 4<br>(Teile)             | 5<br>(Teile) |
| (a) $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 10                       | 10           |
| (b) Methylmethacrylat                          | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50                       | 50           |
| n-Butylmethacrylat                             | 30           | 5            | 25           | 25           | 25           | 35                       | 25           |
| 2-Hydroxyethylmethacrylat                      | 5            | 5            | 5            | 5            | 5            | 5                        | 5            |
| (c) AA-6                                       | 5            | 30           | -            | -            | -            | -                        | -            |
| AA-714S  | -            | -            | 10           | -            | -            | -                        | 10           |
| AK30   | -            | -            | -            | 10           | -            | -                        | -            |
| FM0725   | -            | -            | -            | -            | 10           | -                        | -            |
| (d) Aqualon HS20                               | 2            | 2            | 2            | 2            | 2            | 2                        | 2*           |

AA-714S und AK30 sind Makromonomere von Toagosei Co. Ltd., mit folgenden Strukturen:

AA-714S: Makromonomer des Typs Copoly(methylmethacrylat/2-hydroxyethylmethacrylat) (Mn = 7000)

AK30: Makromonomer des Typs Polysiloxan (Mn = 30.000).

FM0725 ist ein Monomer des Typs Polysiloxan (Mn = 10.000) von Chisso Corp.

\*) Levenol WZ wurde anstelle von Aqualon HS20 verwendet.

Tabelle 5

| <u>Beispiel Nr.</u>       | <u>Wasser-<br/>beständigkeit</u> | <u>Säure-<br/>beständigkeit</u> | <u>Wetter-<br/>beständigkeit</u><br>(%) |    |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|----|
| Beispiel 5                | o                                | o                               | 85                                      | 5  |
| Beispiel 6                | o                                | o                               | 80                                      | 10 |
| Beispiel 7                | o                                | o                               | 86                                      |    |
| Beispiel 8                | - *                              | o                               | 91                                      |    |
| Beispiel 9                | - *                              | o                               | 93                                      | 15 |
| Vergleichs-<br>beispiel 4 | o                                | x                               | 55                                      | 20 |
| Vergleichs-<br>beispiel 5 | x                                | Δ                               | 71                                      |    |

\* Die getrockneten beschichteten Filme waren zu weiß und trübe, um ihre Wasserbeständigkeit zu bestimmen.

Die erfindungsgemäße härtbare Emulsion besitzt ausgezeichnete Lagerungsstabilität; außerdem kann aus der Emulsion ein Film mit ausgezeichneter Säurebeständigkeit und Wetterbeständigkeit gebildet werden.

#### Patentansprüche

1. Härtbare Emulsion, hergestellt durch Copolymerisation der folgenden radikalpolymerisierbaren Komponenten (a) bis (d) in Gegenwart eines pH-Puffermittels in einem wäßrigen Medium:

(a) ein Alkoxysilan, enthaltend eine radikalpolymerisierbare Gruppe;

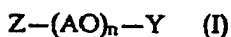
(b) ein mit der Komponente (a) copolymerisierbares Vinylmonomer;

(c) (c-1) oder (c-2), wobei

(c-1) ein Polyester oder Polyalkylenoxid mit einem mittleren Kondensationsgrad von mindestens 3 ist und eine radikalpolymerisierbare Gruppe aufweist, die mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, wobei die radikalpolymerisierbare Gruppe mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist; und

(c-2) ein Makromonomer ist, enthaltend ein Vinylpolymer oder Polysiloxan mit einer radikalpolymerisierbaren Gruppe, die mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist und mit einem Ende des Vinylpolymer- oder Polysiloxanmoleküls verbunden ist, wobei das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Makromonomeren 1.000 bis 30.000 beträgt; und

(d) ein radikalpolymerisierbares, anionisches oder kationisches Tensid gemäß folgender allgemeiner Formel (I):



wobei Z eine strukturelle Einheit, enthaltend eine mit der Komponente (a) copolymerisierbare, radikalpolymerisierbare Gruppe; AO eine Oxyalkylengruppe; n eine ganze Zahl von 2 oder mehr und Y eine in Ionen dissoziierbare Gruppe darstellen.

2. Härtbare Emulsion gemäß Anspruch 1, enthaltend 1 bis 40 Gew.-% der Komponente (a), 50 bis 97 Gew.-% der Komponente (b), 1 bis 40 Gew.-% der Komponente (c) und 0,2 bis 20 Gew.-% der Komponente (d) als Copolymerisationsanteile, bezogen auf das Gesamtgewicht der härtbaren Emulsion.

3. Härtbare Emulsion gemäß Anspruch 1, wobei die Komponente (b) wenigstens eines der Monomeren Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Styrol, Hydroxylalkyl-(meth)acrylate mit einer Hydroxylalkylgruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder Glycidyl(meth)acrylat ist.

4. Härtbare Emulsion gemäß Anspruch 1, wobei die Komponente (c) (c-1) ist, und die Copolymerisation der Komponenten (a) bis (d) als Mikrosuspensionspolymerisationsverfahren oder Emulsionspolymerisationsverfahren durchgeführt wird.

5. Härtbare Emulsion gemäß Anspruch 1, wobei die Komponente (c) (c-2) ist, und die Copolymerisation der Komponenten (a) bis (d) als Mikrosuspensionspolymerisationsverfahren durchgeführt wird.

6. Beschichtungsmaterial, enthaltend eine härtbare Emulsion, die durch Copolymerisation der folgenden

radikalpolymerisierbaren Komponenten (a) bis (d) in Gegenwart eines pH-Puffermittels in einem wäßrigem Medium erhalten wird:

(a) ein Alkoxysilan, enthaltend eine radikalpolymerisierbare Gruppe;

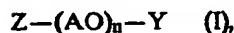
(b) ein mit der Komponente (a) copolymerisierbares Vinylmonomer;

(c) (c-1) oder (c-2), wobei

(c-1) ein Polyester oder Polyalkylenoxid mit einem mittleren Kondensationsgrad von mindestens 3 ist und eine radikalpolymerisierbare Gruppe enthält, die mit einem Ende des Moleküls verbunden ist, wobei die radikalpolymerisierbare Gruppe mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist; und

(c-2) ein Makromonomer ist, enthaltend ein Vinylpolymer oder Polysiloxan mit einer radikalpolymerisierbaren Gruppe, die mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist und mit einem Ende des Vinylpolymer- oder Polysiloxanmoleküls verbunden ist, wobei das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) des Makromonomeren 1.000 bis 30.000 beträgt; und

(d) ein radikalpolymerisierbares, anionisches oder kationisches Tensid gemäß folgender allgemeiner Formel (I):



wobei Z eine strukturelle Einheit, enthaltend eine mit der Komponente (a) copolymerisierbare, radikalpolymerisierbare Gruppe; AO eine Oxyalkylengruppe; n eine ganze Zahl von 2 oder mehr und Y eine in Ionen dissoziierbare Gruppe darstellen.